



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 42 26 270 A 1

21 Aktenzeichen: P 42 26 270.4
22 Anmeldetag: 8. 8. 92
43 Offenlegungstag: 10. 2. 94

51 Int. Cl.⁵:
C 09 D 175/04
C 09 D 5/02
C 08 G 18/40
C 08 G 18/62
B 05 D 1/36
B 05 D 7/16
B 05 D 7/26
// C08K 5/29, C09D
7/14, 175/06, 175/08,
C08G 18/42, 18/48

DE 42 26 270 A 1

71 Anmelder:
Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE

74 Vertreter:
Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.;
Hrabal, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte,
40593 Düsseldorf

72 Erfinder:
Patzschke, Hans-Peter, Dr., 5600 Wuppertal, DE;
Schwan, Heinrich, Dr., 5600 Wuppertal, DE

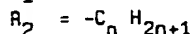
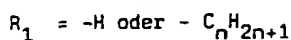
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Wasserverdünnbares Beschichtungsmittel auf Basis von Polyacrylaten und Polyisocyanaten

57 Wasserverdünnbares Überzugsmittel, enthaltend
A) 95 bis 40 Gew.-% mindestens eines OH-Gruppen enthaltenden Bindemittels als wäßrige Dispersion eines oder mehrerer Polymerisatharze auf der Basis olefinisch ungesättigter Verbindungen und/oder eines oder mehrerer Polyurethanharze,
B) 60-5 Gew.-% eines oder mehrerer bei Raumtemperatur, gegebenenfalls unter Zusatz eines oder mehrerer organischer Lösemittel, flüssiger Diisocyanate mit mehr als einer freien Isocyanatgruppe, mit der allgemeinen Formel V



worin die Reste R₁ und R₂ jeweils gleich oder verschieden sein können, und



wobei n = eine ganze Zahl von 1 bis 6 und
A = eine einfache Bindung, ein aromatischer oder alicyclischer Rest, oder ein linearer oder verzweigter aliphatischer Rest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, die im Gemisch mit einem oder mehreren davon verschiedenen Polyisocyanaten mit mehr als einer freien Isocyanatgruppe, die bei Raumtemperatur, gegebenenfalls durch Zusatz einer oder mehrerer organischer Lösemittel flüssig

sind, vorliegen können, wobei sich die Gew.-% von A) und B) jeweils auf den Festkörpergehalt beziehen und auf 100 Gew.-% addieren, sowie
C) gegebenenfalls übliche Lösemittel, Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Additive und Hilfsstoffe.
Die wasserverdünnbaren Überzugsmittel sind zur Herstellung von Lackierungen, insbesondere auf dem Kraftfahrzeugsektor geeignet.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

DE 42 26 270 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein wäßriges Beschichtungsmittel aus einem wäßrigen OH-gruppenhaltigen Polymerisatharz und einem sterisch behinderten Polyisocyanat, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung bei der Oberflächenbehandlung, wie in der Automobillackierung, der Kunststofflackierung oder der allgemeinen Lackierindustrie.

Auf dem Gebiet der Automobillackierung sind Zwei-Komponenten-(2K)-Polyurethanbeschichtungssysteme bekannt. Als Bindemittel werden übliche Polymere eingesetzt, die noch funktionelle Gruppen, z. B. OH-Gruppen tragen. Werden diese mit Polyisocyanaten erst kurz vor der Applikation gemeinsam gemischt, so werden üblicherweise 2K-Überzugsmittel erhalten, die schon bei Raumtemperatur vernetzen. Übliche Systeme liegen in organischen Lösemitteln gelöst vor, da die NCO-Gruppen mit protischen Lösemitteln oder Wasser reagieren können.

In der EP-A-0 358 979 werden wäßrige Zweikomponenten-Polyurethansysteme beschrieben, die aus einer wäßrigen Dispersion von OH-Gruppen enthaltenden Acrylatharzen, in die flüssige Polyisocyanatkomponenten eindispersiert werden, bestehen. Die daraus erhaltenen Überzüge haben den Nachteil, daß ihre mechanische Beständigkeit, z. B. die Kratzbeständigkeit, nicht ausreicht. Ebenso genügen Glanz, sowie die Haftung nach Schwitzwasserbelastung nicht hohen Anforderungen.

In der EP-A-0 061 628 werden hydrophil modifizierte aromatische Polyisocyanate, in der EP-A-0 206 059 aliphatische Polyisocyanate mit Hilfe von Emulgatoren in Wasser emulgiert und als Zusatzmittel für wäßrige Klebstoffe auf Basis von in Wasser dispergierten Polymeren wie beispielsweise Copolymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren verwendet. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt in der zu hohen Reaktivität, bzw. des zu kurzen Potlifes. Es werden Filme erhalten, die an der Oberfläche kleben und keine optischen Eigenschaften zeigen.

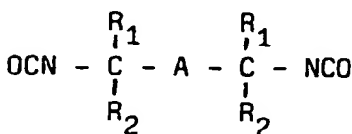
In der EP-A-0 469 389 und der DE-A- 40 36 927 werden wäßrige 2K-Polyurethan-Überzugsmittel beschrieben, die eine wäßrige Polyurethandispersion bzw. Polyacrylatdispersion und ein in Wasser dispergierbares Polyisocyanat enthalten, das mit Polyethylenglykol modifiziert ist. Diese Systeme weisen eine sehr kurze Topfzeit und unzureichende optische Eigenschaften (Bildung von Trübungen) auf.

Unter "wäßrigen Dispersionen" werden hier heterogene Systeme verstanden, bei denen die organische Harzphase als Tröpfchen oder Teilchen mit einer mittleren Größe von 1—3000 nm in Wasser verteilt ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Überzugsmittel zur Verfügung zu stellen, das umweltfreundlich ist und glatte, kratzfeste sowie vergilbungsfreie Decklacküberzüge mit sehr hohem Glanz liefert.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein Überzugsmittel mit Wasser als Hauptlösemittel zur Verfügung gestellt wird, das enthält:

- A) 95 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 90 bis 50 Gew.-%, mindestens eines OH-Gruppen enthaltenden Bindemittels als wäßrige Dispersion eines oder mehrerer Polymersatharze auf der Basis olefinisch ungesättigter Verbindungen und/oder eines oder mehrerer Polyurethanharze, bevorzugt jeweils mit einer OH-Zahl von 20—300, einer Säurezahl von 10 bis 150 und einem Zahlenmittel der Molmasse (M_n) von 500 bis 200000, und
B) 60—5 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 10 Gew.-%, eines oder mehrerer bei Raumtemperatur gegebenenfalls unter Zusatz organischer Lösemittel flüssiger Diisocyanate mit mehr als einer freien Isocyanatgruppe, mit der allgemeinen Formel



worin die Reste R_1 und R_2 jeweils gleich oder verschieden sein können, und

$$\begin{aligned} R_1 &= -\text{H} \text{ oder } -\text{C}_n \text{H}_{2n} + 1' \\ R_2 &= -\text{C}_n \text{H}_{2n} + 1' \end{aligned}$$

wobei n = eine ganze Zahl von 1 bis 12 und

A = eine einfache Bindung, ein aromatischer oder alicyclischer Rest, oder ein linearer oder verzweigter aliphatischer Rest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

die im Gemisch mit einem oder mehreren Polyisocyanaten mit mehr als einer freien, an aliphatischen Kohlenstoff gebundenen Isocyanatgruppe, die bei Raumtemperatur, gegebenenfalls durch Zusatz eines oder mehrerer organischer Lösemittel flüssig sind, vorliegen können, wobei sich die Gew.-% von A) und B) jeweils auf den Festkörpergehalt beziehen und auf 100 Gew.-% addieren.

Zur Verwendung als Komponente B weisen die Di- bzw. Polyisocyanate bevorzugt eine Viskosität von 0,5 bis 2000 mPas auf, was gegebenenfalls durch organischen Lösemittelzusatz erzielt werden kann.

Das erfindungsgemäße wasserverdünnbare Überzugsmittel enthält gegebenenfalls weitere übliche lacktechnische Additive, wie Neutralisationsmittel, Katalysatoren, Sikkative, Lösemittelanteile, Pigmente sowie gegebenenfalls weitere Bindemittelbestandteile.

Geeignete OH-gruppenhaltige Polymerisatharze (Komponente A) sind beispielsweise in der EP-A-0 358 979

beschrieben. Es handelt sich um Polyolkomponenten auf Basis von polymerisierten olefinisch ungesättigten Verbindungen. Die reaktiven OH-Gruppen können über Copolymerisation von entsprechenden ungesättigten OH-Gruppen enthaltenden Monomeren in das Bindemittelmolekül eingeführt werden. Das Bindemittel soll reaktive Hydroxylgruppen entsprechend einer OH-Zahl von 10 bis 300 enthalten. Sie liegt bevorzugt über 40, besonders bevorzugt über 60 und bevorzugt unter 200, besonders bevorzugt unter 150. Weiterhin enthält das Bindemittelmolekül ionische Gruppen oder in ionische Gruppen überführbare Substituenten, wie z. B. Sulfonat-, Carboxylat- oder Phosphorsäuregruppen, die durch entsprechend substituierte Monomere eingeführt werden. Bevorzugt sind Carboxylgruppen. Die Säurezahl der Bindemittel liegt bei 20 bis 150. Sie liegt bevorzugt über 35 und bevorzugt unter 100, besonders bevorzugt unter 80. Die Säurezahl soll so niedrig gehalten werden, daß die Stabilität der wäßrigen Dispersion gewährleistet wird. Die sauren Gruppen können gegebenenfalls durch Neutralisation in ionische Gruppen überführt werden. Es wird ein Neutralisationsgrad von 50 bis 100% der Säuregruppen bevorzugt. Die zahlenmittlere Molmasse (M_n) beträgt von 500 bis 200.000 g/mol und liegt bevorzugt über 2000, besonders bevorzugt über 5000; die obere Grenze liegt bevorzugt unter 50000 und besonders bevorzugt unter 30000, gemessen mit Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrol-Standard, unter üblichen Bedingungen.

Die Wasserdispersierbarkeit der Bindemittel wird von der Anzahl der polaren Gruppen beeinflusst. Es ist möglich, polare Gruppen, wie Hydroxylgruppen, Amidgruppen oder Ethergruppen einzuführen, die die Wasserlöslichkeit erhöhen. Ebenso verbessert eine erhöhte Anzahl von ionischen Gruppen die Löslichkeit des Bindemittels. Enthalten die Bindemittel eine zu hohe Anzahl von ionischen Gruppen, so ist die Stabilität des späteren Überzugsfilms gegen Wasser eingeschränkt. Die Anzahl der reaktiven Hydroxylgruppen muß so groß sein, daß eine ausreichende Vernetzung sichergestellt ist. Sind zu wenig OH-Gruppen vorhanden, so vernetzt der Film nicht ausreichend und seine mechanische Stabilität ist schlecht.

Die Herstellung von wasserdispersierbaren hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisaten aus olefinisch ungesättigten Monomeren ist im Prinzip bekannt. Es können die üblichen ungesättigten Monomeren ohne weitere funktionelle Gruppen eingesetzt werden. Beispiele für solche Monomere sind aromatische ungesättigte Monomere, wie Styrol und alkylierte Styrole; Vinylverbindungen, wie Vinylacetat und Vinylester der Versäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit 1 bis 18 C-Atomen mit linearem oder verzweigtem aliphatischem, cycloaliphatischem oder arylaliphatischem Alkoholrest wie z. B. Methylacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat, Laurylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Benzylacrylat; funktionelle Gruppen oder polare Gruppen können durch entsprechend substituierte Ester, wie Alkoxyalkyl(meth)acrylate, z. B. Ethoxyethylacrylat oder Furfurylacrylat eingeführt werden. Durch geeignete Mischung der Komponenten wird die Glasübergangstemperatur des Polymeren und seine Verträglichkeit mit dem Härter eingestellt. Bevorzugt werden möglichst hohe Anteile an Styrol und langkettigen Acryl- oder Methacrylsäureestern.

Monomere mit funktionellen Gruppen sind beispielsweise Hydroxyalkylester der Acryl- oder der Methacrylsäure mit bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z. B. 2-Hydroxyethylacrylat oder Hydroxybutylacrylat sowie Allylalkohol. Eine andere Gruppe von OH-funktionellen Monomeren sind Hydroxyalkylamide der Acryl- oder Methacrylsäure wie beispielsweise N-Hydroxyethylmethacrylsäureamid. Monomere mit mehreren OH-Gruppen werden beispielsweise durch Hydrolyse von Glycidylmethacrylat oder Reaktion von Glycid mit (Meth)acrylsäure erhalten. Über solche funktionellen Monomere können nach der Polymerisation gegebenenfalls auch polymeranaloge Reaktionen durchgeführt werden, d. h. es können weitere Modifizierungen des Bindemittelmoleküls vorgenommen werden. Weitere reaktive Monomere sind z. B. N-Alkoxyethyl(meth)acrylamide.

Der hier verwendete Ausdruck (Meth)acryl bzw. (meth)acryl bedeutet Acryl und/oder Methacryl bzw. acryl und/oder methacryl.

Als Monomere, die in ionische Gruppen überführbare Substituenten einbringen, sind beispielsweise olefinisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren mit einer Molmasse von 72 bis 250 geeignet, wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder Halbester davon, Itaconsäure oder ungesättigte Monomere, die Sulfongruppen aufweisen, wie beispielsweise 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonsäure.

Die Copolymerisation kann in Masse, Lösung oder Emulsion unter Verwendung von ionischen oder radikalischen Initiatoren erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung in organischer Lösung in kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Polymerisationsverfahren, unter Verwendung von radikalischen Initiatoren. Als Lösemittel kommen beispielsweise Aromaten wie Toluol oder Xylol, Ester wie Butylacetat oder Methoxypropylacetat, Ether wie Propylglykoldiether, Tetrahydrofuran oder Ethylglykoldiether, Ketone wie Aceton oder Methylcellosolve, aber auch Alkoxyethanole oder Alkoxypropanole, sowie Alkohole in Betracht. Der Gehalt an Lösemitteln kann durch Destillation, bevorzugt im Vakuum, vor der Weiterverarbeitung vermindert werden. Bevorzugt sind Lösemittel, die bei der späteren Verwendung der Bindemittel im Überzugsmittel nicht stören.

Die Copolymerisation erfolgt in bekannter Weise unter Zusatz von in Radikale zerfallende Initiatoren bzw. durch geeignete Redox-Reaktionen gegebenenfalls auch mit Reglern bei erhöhter Temperatur, z. B. bei 50 bis 160°C. Sie erfolgt bei der Lösungspolymerisation in einer Flüssigkeit, in der sich Monomere und Polymere mit Initiatoren gemeinsam lösen.

Als Initiatoren, die in organischen Lösemitteln löslich sind, können z. B. übliche Peroxide und/oder Azoverbindungen eingesetzt werden, wobei übliche Mengen, wie z. B. 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Monomerenmenge Verwendung finden können. Als Initiatoren können z. B. Peroxide, Hydroperoxide, Perester oder thermisch in Radikale zerfallenden Azoverbindungen oder labile C—C-Bindungen enthaltende Substanzen eingesetzt werden.

Durch den Einsatz von üblichen Reglern kann die Molmasse in bekannter Weise herabgesetzt werden. Bevorzugt werden hierzu Mercaptane, halogenhaltige Verbindungen und andere radikalübertragende Substanzen eingesetzt. Besonders bevorzugt sind n- oder tert.-Dodecylmercaptan, Tetrakismercaptoacetyl-pentaerythrit,

α -Dimethylstyrol oder 1,3-Dioxolan. Sie werden im allgemeinen in Mengen von höchstens 3 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch, zugegeben.

Bei den Polyurethanharzen der Komponente A der erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Überzugsmittel handelt es sich um ölfreie (fettsäurefreie) Harze, die beispielsweise durch Urethanisieren von hydroxylgruppenhaltigen Polyestern und/oder Polyethern hergestellt werden können.

Solche hydroxylgruppenhaltige Polyester (Polyesterpolyole) können beispielsweise hergestellt werden durch Polykondensation nach bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in S. Paul, Surface Coatings, S. 70 bis 139, John Wiley & Sons, New York, 1985 beschrieben sind.

Die Polykondensation kann dabei unter Wasserabspaltung aus Polycarbonsäuren und Polyalkohlen durch Erwärmen in der Schmelze oder im Azeotropverfahren erfolgen. Die gewünschte Zahl von Hydroxyl- und Säuregruppen kann durch geeignete Wahl der Äquivalenzverhältnisse, eine geeignete Reaktionsführung und gegebenenfalls ein stufenweises Arbeiten eingeführt werden. Die geeigneten Verfahrensbedingungen und Auswahlkriterien sind dem Fachmann geläufig.

Geeignete Polycarbonsäuren enthalten beispielsweise zwei und mehr Carboxylgruppen an einem Kohlenwasserstoffgerüst mit beispielsweise 4 bis 36 C-Atomen. Einsetzbar sind auch die veresterungsfähigen Derivate der Polycarbonsäuren, wie Anhydride oder Methylester. Die bevorzugt eingesetzten Dicarbonsäuren sind linear oder verzweigt aliphatisch, alicyclisch oder aromatisch aufgebaut. Die beiden Carboxylgruppen sind bevorzugt so angeordnet, daß sie kein intramolekulares Anhydrid bilden können, das heißt die beiden Carboxylgruppen sind beispielsweise durch eine Kohlenstoffkette mit 3 bis 14 C-Atomen, bevorzugt 4 bis 8 C-Atomen, voneinander getrennt.

Geeignete Beispiele für Dicarbonsäuren und deren Derivate sind Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäuredimethylester, Tetrahydro- und Hexahydrophthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Fumarsäure, Maleinsäurenanhydrid, Adipinsäure, 2,2,4-Trimethyladipinsäure, Acetalsäure, Sebacinsäure, dimerisierte Fettsäure, Cyclopentandicarbonsäure, 1,3- und 1,4- Cyclohexandicarbonsäuren, Norbornendicarbonsäure, Endoethylencyclohexandicarbonsäure oder halogenierte Dicarbonsäuren wie Chlorphthalsäureanhydrid und Hexachlorendomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid oder deren Mischungen. Höherfunktionelle Polycarbonsäuren oder deren Derivate wie Trimellithsäureanhydrid oder Pyromellithsäureanhydrid oder Bisanhydride, können teilweise eingebaut werden, bevorzugt um einen Polyester mit erhöhter Säurezahl zu erhalten. Eine geeignete Tricarbonsäure kann auch durch substituierende Addition oder Diels-Alder-Reaktion von Maleinsäureanhydrid oder von (Meth)acrylsäure an eine ungesättigte Fettsäure erhalten werden.

Für die Synthese der Polyester bevorzugte Alkohole sind aliphatische, cycloaliphatische und araliphatische Alkohole mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Hydroxylgruppen und 2 bis 24 C-Atomen pro Molekül mit einer Molmasse von 62 bis 400. An ihrer linearen oder substituierten Kohlenstoffkette, die gegebenenfalls durch Ether- oder Estergruppen unterbrochen ist, sitzen primäre, sekundäre oder tertiäre Alkoholgruppen.

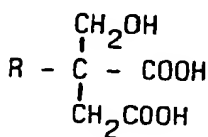
So werden beispielsweise als Dirole eingesetzt Glykole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butendiol-1,4, Pentandiol-1,6, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,2, 2,2-Ethyl-butyl-propandiol-1,3, 2,2-Dimethyl-propandiol-1,3, Cyclohexandimethanol, 1,1-Isopropyliden-bis-(p-phenoxy)di-1-ethanol, 1,1-Isopropyliden-bis(p-phenoxy)di-2-propanol, 1,3-Di-(hydroxyethyl)-5,5-dimethylhydantion, sowie die hydrierten Bisphenole A und F. Als Etheralkohole werden beispielsweise verwendet Di- oder Triethylen- oder propylenglykole sowie ethoxylierte oder propoxylierte Bisphenol A oder F-Produkte. Ein einsetzbarer Esteralkohol ist z. B. Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester.

Beispiele für höherfunktionelle Polyole sind Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Trimethylolhexan, Ditrिमethylolpropan, 2,2-Dimethylol-butanol-(3), 2,2-(Bis-hydroxymethyl)-butanol-(1), Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Tris-(2-hydroxyethyl)-isocyanurat) sowie ethoxylierte oder propoxylierte Trimethylolpropan und Pentaerythrit-Produkte oder Zuckeralkohole wie Mannit oder Sorbit und deren Mischungen.

Primäre, kettenabbrechend wirkende Monoalkohole wie Isodekanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol oder Fettalkohole können anteilig, bevorzugt bei Verwendung von mehr als zweibasischen Carbonsäuren, mit einkondensiert werden.

Um wasserverdünnbare Polyester zu erhalten, werden anionische Gruppen oder in anionische Gruppen überführbare Gruppen, z. B. Carboxylatgruppen, Carboxylgruppen und/oder Phosphorsäuregruppen eingebracht. Dies kann beispielsweise durch Mitverwendung von entsprechenden Monomeren bei der Herstellung der Harze erzielt werden. Zur Einführung von Carboxylgruppen sind beispielsweise mehr als zwei Carboxylgruppen enthaltende Dirole und/oder Polyole geeignet, die bei der Herstellung der Harze in entsprechenden Mengen mitverwendet werden. Es werden dazu bevorzugt Alkansäuren mit ein bis zwei OH-Substituenten an dem α -ständigen Kohlenstoffatomen eingesetzt. Diese Polyole haben im allgemeinen 1 bis 3, bevorzugt eine Carboxylgruppe im Molekül.

Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele für solche Verbindungen sind Hydroxypivalinsäure, Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure, Dihydroxybenzoesäure und/oder Dihydroxy-cyclohexanmonocarbonsäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Dihydroxyalkansäuren sind die 2,2-Dimethylolalkansäuren, die die Strukturformel I



aufweisen, worin R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele für solche Verbindungen sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Es wird soviel Dihydroxyalkancarbonsäure als Diol in das Gemisch zugegeben, daß die Säurezahl des fertiggestellten Harzes 10 bis 70, bevorzugt über 15 und unter 50, beträgt. Die untere Grenze liegt besonders bevorzugt bei 20, die obere Grenze liegt bevorzugt bei 40. Verwendbare Phosphorsäuregruppen enthaltende Verbindungen sind z. B. 2,2-Dimethylol-propan-phosphonsäure oder Diethanolamidmethan-phosphonsäure. Es werden so viele von diesen Anionengruppen bildenden Monomeren zugesetzt, daß die Säurezahl des Harzes im gewünschten Bereich liegt.

Gemäß einem Beispiel für eine bevorzugte Ausführungsform kann in üblicher Weise ein Carbonsäureanhydrid bei Temperaturen von 80 bis 140°C mit einem hydroxylgruppenhaltigen Polykondensat umgesetzt werden, das bei 180 bis 240°C im Schmelz- oder nach dem Azeotrop-Verfahren erhalten wird. Auf diese Weise wird eine möglichst hohe Molmasse mit einer relativ hohen Säurezahl kombiniert. Bevorzugt werden hierbei Reaktionen unter Verwendung von Trimellithsäureanhydrid oder Hexahydrophthalsäureanhydrid. Nach einem modifizierten Polykondensationsverfahren wird die Carboxylgruppe durch Veresterung mit Dimethylolpropionsäure eingebracht, z. B. durch Reaktion von Anhydriden wie beispielsweise Trimethyladipinsäureanhydrid mit den OH-Gruppen der Dimethylolpropionsäure und anschließender Kondensation mit Polyalkoholen. Durch die Einführung anionischer Gruppen kann gleichzeitig die Molmasse erhöht werden.

Die Urethanisierung der Polyester und die Herstellung der Polyurethanharze kann mit Polyisocyanaten nach bekannten Verfahren erfolgen. Hierbei kann die Addition an verschiedenen Vorstufen erfolgen, wie beispielsweise die Umsetzung von

- a) höhermolekularen Polyesterharzen mit hoher OH-Zahl und hoher Säurezahl, die jedoch auf wenig reaktiven COOH-Gruppen beruhen, direkt mit Isocyanaten oder
- b) einem höhermolekularen Polyesterharz mit hoher OH-Zahl und niedriger Säurezahl, an die nach Reaktion mit Diisocyanaten Carbonsäureanhydride als Halbestoffe addiert werden.

Darüber hinaus können anstelle der Polyester auch Hydroxylgruppen enthaltende Ester von Polyalkoholen mit Diisocyanaten eingesetzt und in der beschriebenen Weise wasserverdünnbar gemacht werden.

Die Einführung der für die zu erzielende Wasserlöslichkeit notwendigen Carboxylgruppen kann entweder durch den Polyester direkt oder durch Zusatz geeigneter carboxylgruppenhaltiger Diole bei der Urethanisierung erfolgen. Bevorzugt wird der Einsatz eines Reaktionsproduktes aus Dimethylpropionsäure und Diisocyanat.

Bei der Polyurethanherstellung kann im Prinzip ein Teil der niedermolekularen Dirole durch solche Dirole ersetzt werden, die noch mindestens eine neutralisierbare Säuregruppe enthalten. Geeignete Säuregruppen, die zur Anionenbildung befähigt sind, sind beispielsweise Carboxyl- und/oder Phosphorsäuregruppen. Bevorzugt werden Carbonsäure oder Carboxylat-Gruppen verwendet. Sie sollen so reaktionsträge sein, daß die Isocyanatgruppen des Diisocyanats vorzugsweise mit den Hydroxylgruppen des Moleküls reagieren. Es werden dazu bevorzugt Alkansäuren mit ein bis zwei OH-Substituenten an den alpha-ständigen Kohlenstoffatomen eingesetzt. Diese Polyole haben im allgemeinen 1 bis 3, bevorzugt eine Carboxylgruppe im Molekül. Beispiele hierfür sind solche Polyole, wie sie vorstehend bereits für die Herstellung der Polyesterharze angegeben wurden.

Es wird so viel Monomer mit saurer bzw. anionenbildender Gruppe, wie z. B. Dimethylolpropionsäure, bei der Herstellung in das Gemisch als Diol gegeben, daß die Säurezahl des fertiggestellten Polyesterurethanharzes 10 bis 70, bevorzugt über 15 und unter 50, beträgt. Die untere Grenze liegt besonders bevorzugt bei 20, die obere Grenze liegt bevorzugt bei 40.

Für die Urethanisierung werden beispielsweise lineare oder verzweigt aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem Isocyanatgehalt von 20 bis 50 Gew.-% verwendet. Sie enthalten als funktionelle Gruppen zwei Isocyanatgruppen, die im Molekül asymmetrisch oder symmetrisch angeordnet sind. Sie können aliphatisch, alicyclisch, arylaliphatisch oder aromatisch sein. Ihr Aufbau kann beispielsweise nach dem gewünschten Anwendungszweck des zu pigmentierenden Überzugsmittels gewählt werden. Beispielsweise kann man für den späteren Einsatz in Grundierungen oder Primern bevorzugt die Isomere oder Isomerenmische von aromatischen Diisocyanaten verwenden. Für Decklacksysteme werden beispielsweise aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultraviolettem Licht bevorzugt Diisocyanate eingesetzt, bei denen die Isocyanatgruppe an ein nichtaromatisches, gegebenenfalls substituiertes C-Atom gebunden ist.

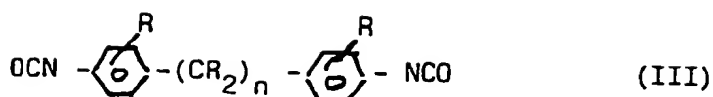
Beispiele für Diisocyanate, die für die Herstellung des urethanisierten Polyesters geeignet sind, entsprechen den allgemeinen Formeln II, III und IV. Geeignete Polyisocyanate haben die Formel

$O = C = N - R - N = C = O$ II in welcher R für einen aromatischen, gegebenenfalls mit einer oder

mehreren Alkylgruppen substituierten oder Methylenbrücken aufweisenden Kohlenwasserstoffrest mit insgesamt 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen verzweigten oder linearen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen oder mehreren aromatischen Ringen, einem acyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen heterocyclischen Ring steht.

Es können alle Isomeren oder Isomerenmische von organischen Diisocyanaten eingesetzt werden. Als aromatische Diisocyanate eignen sich z. B. die Isomeren von Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat oder Naphthylendiisocyanat.

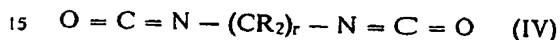
Bevorzugt eingesetzt werden aliphatisch-aromatische Diisocyanate der Formel



5

wobei R gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoff oder ein Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen, speziell $-\text{CH}_3$ ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 3 bedeutet. Typische Beispiele für diese Art von Diisocyanaten sind Diphenylmethan-2,4' und/oder -4,4'-diisocyanat, 3,3'-Diisocyanat-4-methyldiphenylmethan oder Diphenylpropandiisocyanat.

10 Eine andere Gruppe von bevorzugt eingesetzten Diisocyanaten sind solche, deren NCO-Gruppe direkt an einen linearen, verzweigten oder cycloaliphatischen Rest gebunden ist. Solche Diisocyanate sind Verbindungen der Formel:



wobei r ganzzahlig von 2 bis 20, insbesondere 6 bis 8 ist und R gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen, darstellt.

Hierunter fallen beispielsweise Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Dimethylethylendiisocyanat, Methyltrimethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat. Besonders bevorzugt werden die unter diese Formel II fallenden Diisocyanate, deren NCO-Gruppen über $-\text{CH}_2$ -Gruppen an einen linearen, verzweigten oder cycloaliphatischen, speziell unverzweigten linearen aliphatischen Rest gebunden sind. Typische Beispiele hierfür sind Trimethylendiisocyanat-1,3, Tetramethylen-diisocyanat-1,4, Pentamethylendiisocyanat-1,5, Hexamethylen-diisocyanat-1,6, Dodecandiisocyanat-1,12 oder Octadecandiisocyanat-1,18.

20 Die Herstellung der wasserverdünnbaren urethanisierten Polyester kann beispielsweise so erfolgen, daß man ein lineares oder verzweigtes Vorkondensat einer Säurezahl unter 10, vorzugsweise unter 3, auf der Basis Polycarbonsäure(anhydride) und Polyol mit der Monohydroxy- bzw. 2,2-Di(hydroxymethyl)-carbonsäure, dem Diisocyanat und gegebenenfalls dem mehr als 2-wertigen Polyol in solchen Mengen mischt, daß das Molverhältnis Monohydroxy- plus 2,2-Di(hydroxymethyl)-carbonsäure/Polyisocyanat 1 : 1 bis 1 : 2 und das molare Verhältnis Isocyanatgruppen/OH-Gruppen sämtlicher Komponenten weniger als 0,9 : 1 betragen. Es wird bei Temperaturen, bei denen die Carboxylgruppen der Monohydroxy- und 2,2-Di(hydroxymethyl)-carbonsäuren nicht reagieren, das heißt bei 60 bis 135, vorzugsweise bei 80 bis 120°C, umgesetzt, bis der gewünschte Kondensationsgrad, Urethan- und Carboxylgruppengehalt, erreicht sind.

35 Bei der Herstellung des urethanisierten Polyesters wird das Äquivalentgewicht des eingesetzten Diisocyanats in Abstimmung mit den eingesetzten OH-Verbindungen so gewählt, daß das fertiggestellte Harz eine möglichst hohe Molmasse erhält. Die Reaktion kann auch in Gegenwart eines mit Isocyanaten nicht reaktiven Lösemittels erfolgen, das nach dem Dispergieren in Wasser, gegebenenfalls unter Vakuum, abdestilliert wird. Ein anderer Weg zur Überwindung der hohen Viskositäten ist auch die Herstellung einer wäßrigen Dispersion von dem carboxylgruppenhaltigen Polyester und eine anschließende Kettenverlängerung durch Zusatz der Diisocyanate.

40 Nach beendeter Reaktion werden die carboxylgruppenhaltigen Polymerisatharze und/oder die urethanisierten Polyester in eine wäßrige Dispersion überführt. Hierzu wird die organische Polymerlösung in eine meist vorgewärmte Wasserphase eingeleitet und gegebenenfalls das organische Lösemittel destillativ, im allgemeinen unter Anlegen eines Vakuums, entfernt.

45 Um eine gute Dispergierbarkeit in Wasser zu erreichen, wird entweder vor dem Emulgieren in das Harz oder in der Wasserphase ein Neutralisationsmittel, wie z. B. anorganische Basen, Ammoniak oder primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder Aminoalkohole zugesetzt, um saure Gruppen in anionische Gruppen überzuführen. Als anorganische Basen dienen beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Lithiumhydroxid. Als Amine werden z. B. Trimethylamin, Mono-, Di- und Triethylamin, Mono-, Di- und Triethanolamin, Dimethylethanolamin, Dimethylisopropanolamin, Methyl-diethanolamin, Dimethylaminoethylpropanol oder N-Methyl-Morpholin eingesetzt. Bevorzugt werden flüchtige tertiäre Amine, die keine isocyanatreaktiven Gruppen enthalten. Die Neutralisationsmittel können sowohl im stöchiometrischen Unter- als auch Überschuß verwendet werden. Bei der bevorzugten Teilneutralisation entsprechen die Gehalte an Carboxylatgruppen der Menge des eingesetzten Neutralisationsmittels. Bei der Herstellung der Dispersion ist darauf zu achten, daß mit steigendem 55 Neutralisationsgrad durch den Polyelektrolytcharakter der Polymeren eine deutliche Viskositätszunahme erfolgen kann. Um einen möglichst hohen Festkörper zu erhalten, wird daher im allgemeinen mit der für die Stabilität der Dispersion gerade ausreichenden Menge an Neutralisationsmittel gearbeitet. Die erhaltenen wäßrigen Dispersionen weisen im allgemeinen noch einen Gehalt an Restlösemittel von unter 10 Gew.-%, vorzugsweise von unter 5 Gew.-% auf. Die praktisch restlose Entfernung auch von höher als Wasser siedenden Lösemitteln ist 60 durch azeotrope Destillation möglich.

Der Festkörpergehalt der erhaltenen Acrylat- und Polyurethandispersionen beträgt beispielsweise 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt über 30 Gew.-% und unter 45 Gew.-%.

Die Komponente B des erfindungsgemäßen Überzugsmittels enthält ein oder mehrere Diisocyanate mit mehr als einer freien Isocyanatgruppe mit der allgemeinen Formel

65



und/oder davon abgeleiteter Polyisocyanate mit mehr als einer freien Isocyanatgruppe, worin die Reste R_1 und R_2 jeweils gleich oder verschieden sein können, und

$\text{R}_1 = -\text{H}$ oder vorzugsweise $-\text{C}_n \text{H}_{2n+1}$,

$\text{R}_2 = -\text{C}_n \text{H}_{2n+1}$,

wobei $n =$ eine ganze Zahl von 1 bis 12, bevorzugt von 1 bis 4, und

$\text{A} =$ eine einfache Bindung, ein aromatischer oder alicyclischer Rest,

oder ein linearer oder verzweigter aliphatischer Rest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

die im Gemisch mit einem oder mehreren Polyisocyanaten mit mehr als einer freien Isocyanatgruppe, die bei Raumtemperatur flüssig sind oder durch Zusatz organischer Lösemittel verflüssigt sind, vorliegen können.

Besonders bevorzugt werden Polyisocyanate mit 4 bis 25, vorzugsweise 4 bis 16 C-Atomen, die in 2-Stellung zur NCO-Gruppe eine oder zwei lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen mit 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen, enthalten.

Bevorzugt sind die Di- und Polyisocyanate bei Raumtemperatur flüssig und weisen bei 23°C eine Viskosität von 1 bis 6000 mPas, vorzugsweise über 5 und unter 3000 mPas, besonders bevorzugt über 5 und unter 1000 mPas auf. Beim Einsatz als Komponente B liegen diese flüssigen Di- und Polyisocyanate bevorzugt mit einer Viskosität von 0,5 bis 2000 mPas vor, was durch Zusatz von Lösemittel erzielt werden kann. Sie müssen mit der Komponente A mischbar sein und stabile wäßrige Emulsionen bilden. Die mittlere Funktionalität der Polyisocyanate beträgt bevorzugt 1,5 bis 5 reaktive Isocyanatgruppen pro Molekül, besonders bevorzugt mindestens 2 und höchstens 3. Sie haben bevorzugt einen NCO-Gehalt von über 5 Gew.-%, bevorzugt unter 35 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 25 Gew.-%.

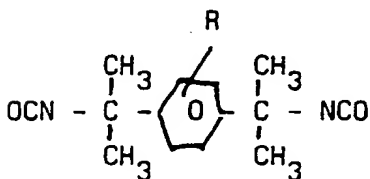
Bei den von den Diisocyanaten der allgemeinen Formel V abgeleiteten Polyisocyanaten handelt es sich beispielsweise um NCO-haltige Präpolymere, die aus den Diisocyanaten durch Umsetzung mit niedermolekularen polaren Verbindungen erhalten werden können. Durch anteilweisen Einbau von Polyethylenoxidresten oder ionisierbaren Gruppen kann beispielsweise die Emulgierbarkeit erhöht werden. Die Einführung polarer Gruppen steigert die Verträglichkeit mit der Komponente A.

Weitere Beispiele für von den Diisocyanaten der allgemeinen Formel V abgeleiteten Polyisocyanate sind höhere Homologe bzw. modifizierte Derivate davon.

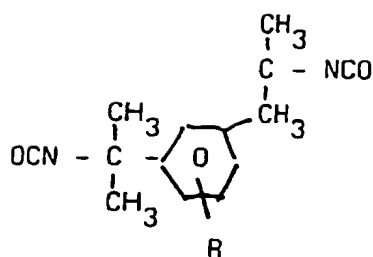
Höhere Homologe der sterisch behinderten Diisocyanate nach Formel V können beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigem Diisocyanat mit Wasser, mehrwertigen Polyalkoholen, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder geeigneten OH-Oligomeren und anschließende destillative Entfernung des nicht umgesetzten Diisocyanat-Überschusses erhalten werden. Weitere einsetzbare Polyisocyanate sind Uretidione oder Isocyanurate der Diisocyanate. Bei ihrer Herstellung entstehen je nach gewählter Katalysierung Gemische aus Uretidion- und/oder Isocyanurat-Gruppen aufweisende Polyisocyanate. Ein Beispiel für einen weiteren Modifizierungsweg ist die Reaktion mit definierten Wassermengen unter Bildung von Biureten.

Bei der Modifizierung der sterisch behinderten Diisocyanate der allgemeinen Formel V können im Gemisch normale, das heißt sterisch nicht behinderte Polyisocyanate mitverwendet werden. Dabei werden im Gemisch bevorzugt 1 bis 60 Gew.-%, insbesondere mehr als 5 Gew.-% und weniger als 40 Gew.-% Diisocyanate nach der allgemeinen Formel V, bzw. ihre höherfunktionellen Derivate, eingesetzt, wobei sich die Gewichtsprozent auf die gesamten Polyisocyanate beziehen. Ein erfindungsgemäß geeignetes Prepolymer kann auch durch Einpolymerisieren einer Verbindung erhalten werden, die neben einer radikalisch oder ionisch polymerisierbaren Doppelbindung noch mindestens eine sterisch behinderte Isocyanatgruppe enthält wie beispielsweise Allylmonoisocyanat, Vinyl-phenylisocyanat, (Meth)acrylsäure- β -isocyanato-ethylester, (Meth)acryloyl-isocyanat oder bevorzugt m- oder p-Isopropenyl-, -di-methylbenzylisocyanat. Zur Verbesserung der Emulgierbarkeit können die Polyisocyanate mit hydrophilen Gruppen, wie Carboxylgruppen oder Polyethergruppen modifiziert sein.

Beispiele für die verwendbaren sterisch behinderten Diisocyanate sind 1,1,6,6-Tetramethyl-hexamethylen-diisocyanat-, 1,6-Dibutyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 1,4-Di-methyl-cyclohexandiisocyanat-1,4,p- oder m-Tetramethylxylylen-diisocyanat der Formeln



und



worin R die Bedeutung von H oder C₁—C₄-Alkyl hat und die entsprechenden hydrierten Homologen. Diese Diisocyanate können auch zu höherfunktionellen Verbindungen umgesetzt sein, beispielsweise durch Trimerisierung zu Isocyanuraten, durch Umsetzung mit Wasser oder mit Trimethylolpropan. Tetramethylxylylendiisocyanat und sein Reaktionsprodukt mit Trimethylolpropan werden besonders bevorzugt.

Die Polyisocyanatkomponente B kann als Gemisch verschiedener Polyisocyanate, z. B. als beliebige Mischung der vorstehend als Beispiele genannten Di- und Polyisocyanate vorliegen. Mischungen aus zwei- und höherfunktionellen Polyisocyanaten sind bevorzugt.

Die sterisch behinderten Diisocyanate der allgemeinen Formel V und die davon abgeleiteten Polyisocyanate können im Gemisch mit einem oder mehreren Polyisocyanaten mit mehr als einer freien Isocyanatgruppe vorliegen. Es handelt sich hierbei bevorzugt um solche, deren Isocyanatgruppen sterisch nicht behindert, also reaktiver sind. Es handelt sich hierbei um beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen, die bei Raumtemperatur flüssig sind, was gegebenenfalls durch Zusatz organischer Lösemittel bewirkt wird. Bevorzugt handelt es sich um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,5 bis 5, bevorzugt 2 bis 3.

Beispiele für diese im Gemisch mit einsetzbaren Polyisocyanate sind aromatische Polyisocyanate, z. B. übliche sogenannte "Lackpolyisocyanate" auf Basis von 2,4-Diisocyanatotoluol oder dessen technische Gemische mit 2,6-Diisocyanato-toluol oder auf Basis von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan bzw. dessen Gemische mit seinen Isomeren und/oder höheren Homologen. Derartige aromatische Lackpolyisocyanate sind beispielsweise die Urethangruppen aufweisenden Isocyanate wie sie durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an 2,4-Diisocyanatotoluol mit mehrwertigen Alkoholen wie Trimethylolpropan und anschließender destillativer Entfernung des nicht umgesetzten Diisocyanat-Überschusses erhalten werden. Weitere aromatische Lackpolyisocyanate sind beispielsweise die Trimerisate der beispielhaft genannten monomeren Diisocyanate, das heißt die entsprechenden Isocyanatoisocyanurate, die ebenfalls im Anschluß an ihre Herstellung vorzugsweise destillativ von überschüssigen monomeren Diisocyanaten befreit worden sind.

Weitere Beispiele sind "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI) und/oder Bis(isocyanato-cyclohexyl)-methan und die an sich bekannten Biuret-, Allophanat-, Urethan- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisenden Derivate dieser Diisocyanate, die im Anschluß an ihre Herstellung, vorzugsweise durch Destillation von überschüssigem Ausgangsdiisocyanat bis auf einen Restgehalt von weniger als 0,5 Gew.-% befreit worden sind. Hierzu gehören Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat, die aus Gemischen von N,N',N''-Tris(6-isocyanatohexyl)-biuret mit untergeordneten Mengen seiner höheren Homologen, sowie die cyclischen Trimerisate von Hexamethylen-diisocyanat, die im wesentlichen aus N,N',N''-Tris-(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat im Gemisch mit untergeordneten Mengen von seinen höheren Homologen bestehen. Insbesondere bevorzugt werden Gemische aus Uretidion- und/oder Hexamethylen-diisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylen-diisocyanat unter Verwendung von Trialkylphosphinen entstehen.

Eine weitere Gruppe geeigneter aliphatischer Polyisocyanate wird durch selektive Reaktion silylierter Polyalkohole mit Isocyanaten hergestellt. Esterisocyanate auf Basis von Hexandiisocyanat und Pentaerythrit weisen z. B. besonders günstige niedrige Viskositäten auf. Die Polyisocyanatkomponente B kann aus beliebigen Mischungen der beispielhaft genannten Di- und Polyisocyanate bestehen.

Für eine Steigerung der Topfzeit hat es sich beispielsweise bewährt, beliebige aliphatische Isocyanate, bevorzugt Diisocyanate, mit den vorstehend genannten sterisch behinderten Di- und Polyisocyanaten auf der Basis der allgemeinen Formel V zu mischen.

Um eine gute Dispergierbarkeit der Polyisocyanate zu erzielen, kann eine geeignete niedrige Viskosität eingestellt werden. Hierzu dient auch das Lösen von hochviskosen oder festen Polyisocyanaten in wassermischbaren organischen Lösemitteln, die nicht oder nur langsam mit Isocyanaten reagieren. Nichtreaktive Lösemittel sind beispielsweise Glykoldialkylether wie Glykoldimethylether, Ester wie Ethylglykolacetat, Ketone wie Aceton oder Dioxan oder N-Methylpyrrolidon. Bevorzugt werden Alkohole mit sterisch behinderten Alkoholgruppen, Ketonalkohole oder Alkoxyalkane wie Butoxyethanol, Butyldiglykol, Methoxyisopropanol oder Diacetonalkohol. Mit ihnen wird kurz vor der Verarbeitung ohne Erwärmen eine Polyisocyanat-Lösung hergestellt, die bei einem Festkörper über 40 Gew.-%, bevorzugt 50—95 Gew.-%, eine Viskosität von 0,5 bis 2000 mPas, bevorzugt 1 bis 20 mPas hat.

Erfindungsgemäß ist es nicht notwendig Emulgatoren zuzusetzen; dies schließt jedoch den Einsatz von Emulgatoren nicht aus; zur besseren Verteilung können auch übliche externe Emulgatoren, speziell nichtionische Emulgatoren, zugesetzt werden.

Verwendbare Emulgatoren sind beispielsweise Stoffe, deren Moleküle einen ausgesprochen hydrophilen Bestandteil mit einem ausgesprochenen Hydrophoben verbinden. Als hydrophiler Teil dienen anionische, katio-

nische und amphotere ionische Gruppen, sowie nicht-ionische Gruppen. Als hydrophober Bestandteil dienen aromatische, cyclische, lineare oder verzweigte aliphatische Ketten verschiedener Kettenlänge, gegebenenfalls mit Ester- oder Amidgruppen, die endständig mit anionischen, kationischen, amphoteren oder nicht-ionischen Gruppen versehen sind. Bevorzugt werden Emulgatoren, deren Gruppen die Vernetzungsreaktion der Polyisocyanate bei der Filmbildung nicht stören. Beispiele hierfür sind Reaktionsprodukte von langkettigen Fettsäuren, Alkoholen oder alkylierten Phenolen mit Alkylenoxiden mit 10 bis 70 Alkylenoxideinheiten; bevorzugt werden reine Polyethylenoxideinheiten oder gemischte Ethylen-propylenoxidketten in Form von Blockcopolymeren. Besonders geeignet sind Emulgatoren, die zusätzlich solche reaktiven Gruppen enthalten, die während der Verfilmung in das Netzwerk einreagieren, beispielsweise über reaktive Doppelbindungen. Es können beispielsweise übliche Handelsprodukte eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können gegebenenfalls Pigmente, wie z. B. in der DIN 55 944 beschrieben, oder Füllstoffe enthalten. Beispiele dafür sind organische Farbpigmente und anorganische Pigmente und Füllstoffe, wie Eisenoxide, Bleioxide, Titandioxid, Bariumsulfat, Glimmer, Kaolin oder verschiedene Sorten von Kieselsäure. Der Teilchendurchmesser der Pigmente ist bevorzugt kleiner als 15 µm. Ebenso ist es möglich, zumindest anteilsweise vernetzte organische Füllstoffe einzusetzen, soweit diese die notwendige Kornfeinheit aufweisen. Der Einsatz von Pigmenten oder Füllstoffen richtet sich nach dem Zweck des Überzugsmittels. So sind beispielsweise für Klarlacküberzüge transparente Pigmente bevorzugt, wie z. B. Siliciumdioxid oder Titandioxid. Für Basislacküberzüge sind beispielsweise organische Farbpigmente oder Effektpigmente wie z. B. Metalleffektpigmente bevorzugt. Für die Verwendung als Grundierung sind Titandioxid, Bariumsulfat, Kaolin sowie Korrosionsschutzpigmente bevorzugt.

Die Menge der Pigmente richtet sich nach dem Verwendungszweck des Überzugsmittels, beispielsweise weniger als 10 Gew.-% (transparente Pigmente), bei Klarlacküberzugsmitteln, 3 bis 35 Gew.-% bei Basislacküberzugsmitteln, sowie 30 bis 200 Gew.-% bei Grundierungsüberzugsmitteln. Dabei können Grundierungsüberzugsmittel, die Korrosionsschutzpigmente enthalten, bevorzugt als Korrosionsschutzgrundierung eingesetzt werden. Als Füllerschicht dienen sie zum Glätten der Oberfläche; wenn sie besonders elastisch eingestellt sind, können sie als Steinschlagschutzschicht eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können, falls gewünscht, während oder nach ihrer Herstellung mit anderen üblichen Bindemitteln, z. B. Polyestern, Polyurethanen sowie Hartharzen, unmodifizierten und modifizierten Polymeren, wie sie z. B. bei H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Bd. I, Teil 1, S. 122–445, beschrieben sind, kombiniert werden. Tragen die zusätzlichen Bindemittel reaktive Gruppen, wie beispielsweise Hydroxylgruppen, so sind diese bei dem Mischungsverhältnis der Komponenten A mit B zu berücksichtigen. Bevorzugt liegen diese zusätzlichen Bindemittel in wäßriger Dispersion vor. Der Mengenanteil soll unter 30 Gew.-%, bevorzugt unter 20 Gew.-%, betragen, bezogen auf die Summe der filmbildenden Harze.

Weiterhin kann das Überzugsmittel lacktechnische Additive enthalten, beispielsweise rheologiebeeinflussende Mittel, wie hochdisperse Kieselsäure oder polymere Harnstoffverbindungen; Verdicker, wie anvernetzte Polycarbonsäure oder Polyurethane; Antiabsetzmittel, Verlaufsmittel, Antischaummittel wie beispielsweise silikonhaltige Verbindungen; Benetzungsmittel sowie gegebenenfalls Katalysatoren oder Sikkative. Unter Benetzungsmittel werden auch die bekannten Pastenharze verstanden, die zum besseren Dispergieren und Vermahlen der Pigmente eingesetzt werden. Zum Beschleunigen der Reaktion können Katalysatoren wie beispielsweise Amine oder Schwermetallsalze eingesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich, das Zwei-Komponenten-Überzugsmittel ohne Katalysator unter forcierten Trocknungsbedingungen zu härten.

Als Lösemittel, die gegebenenfalls in geringen Mengen zugesetzt werden können, sind übliche lacktechnische Lösemittel geeignet. Diese können von der Herstellung der Bindemittel stammen oder nachträglich als Additiv zugesetzt werden. Es ist günstig, wenn die Lösemittel zumindest teilweise mit Wasser mischbar sind. Beispiele für solche Lösemittel sind Glykolether, z. B. Diethylenglykoldimethylether, Ethoxypropanol, Methoxypropylacetat, Butylglykol; Alkohole wie Diacetonalkohol, Glykole wie Ethylenglykol; N-Methylpyrrolidon sowie Ketone. Über die Auswahl der Lösemittel kann der Verkauf sowie die Viskosität des Überzugsmittels beeinflusst werden. Über den Siedepunkt der eingesetzten Lösemittelmischung wird das Abdunstverhalten gesteuert.

Die Pigmente und Additive können in der Komponente A und/oder in der Komponente B vorliegen. Es ist sicherzustellen, daß keine Reaktion mit den Bindemittelbestandteilen stattfindet. Beispielsweise können die Pigmente in speziellen Pastenharzen an gerieben werden und danach der Komponente A oder der Komponente B zugesetzt werden. Ebenso ist es möglich, die Pigmente beispielsweise in der wäßrigen Dispersion der Bindemittel A anzureiben. Verfahren zum Dispergieren und Vermahlen der Pigmente sind in der Literatur bekannt. Die Additive zum Einstellen von geeigneten Verarbeitungsparametern können beiden Komponenten zugesetzt werden, solange eine Verträglichkeit mit der jeweiligen Komponente gegeben ist.

Die Herstellung des gebrauchsfertigen Beschichtungsmittels erfolgt kurz vor der Verarbeitung durch einfaches Verrühren der beiden Komponenten A und B bei Raumtemperatur. Dabei kann die Polyisocyanatkomponente B in eine neutralisierte konzentrierte oder verdünnte wäßrige Polymerdispersion zugegeben werden. Das gelöste bzw. dispergierte Polymerisat übernimmt dabei die Funktion eines Emulgators. Durch Zusatz von weiterem Wasser wird die geeignete Verarbeitungsviskosität eingestellt.

Die Mengenverhältnisse der Polyolkomponente und der Polyisocyanatkomponente werden bevorzugt so bemessen, daß ein NCO/OH-Verhältnis von 0,5 : 1 bis 5 : 1, besonders bevorzugt von 0,8 : 1 bis 2 : 1 eingehalten wird. Die Überzugsmittel besitzen eine Topfzeit von 0,5 bis maximal 24 Stunden, bevorzugt über 1, besonders bevorzugt über 2 Stunden. Diese wird durch die Art der Isocyanate und ihre Verteilung im Lacksystem beeinflusst. Sie kann weiterhin durch Zusatz eines üblichen Katalysators gesteuert werden.

Das Überzugsmittel wird beispielsweise durch Rollen, Walzen oder Spritzen aufgetragen. Die applizierten Schichtdicken richten sich nach dem Verwendungszweck des Überzugsmittels. Beispielsweise weisen Klarlacküberzüge eine Schichtdicke bis zu 60 µm auf, pigmentierte Basis- oder Decklacküberzüge von 10 bis 50 µm.

Überzüge als Füller oder Steinschlagschutzüberzüge eine Schichtdicke von 30 bis zu 100 µm, Überzüge als Korrosionsschutzgrundierung eine Schichtdicke von 20 bis 70 µm. Das applizierte Überzugsmittel kann bei erhöhten Temperaturen, z. B. von 10 bis 120°C vernetzt werden. Bevorzugt sind Temperaturen von 20 bis 80°C. Dabei können auch temperaturempfindliche Substrate beschichtet werden.

5 Als Substrate eignen sich verschiedenste Materialien, beispielsweise Metalle, Kunststoffe und Holz, sowie auch andere Substrate. Als Metalle sind Eisen oder Nicht-Eisenmetalle geeignet, wie sie insbesondere in der Automobilindustrie eingesetzt werden. Es sind jedoch auch andere Einsatzgebiete, z. B. in der Möbelindustrie oder im Industriebau möglich. Bevorzugt ist die Verwendung der Überzugsmittel in der Mehrschichtlackierung. Dabei können je nach Rezeptierung sowohl Grundierungen als auch Füllerschichten, Basislack oder
10 Decklackschichten, aber auch Klarlackschichten hergestellt werden. Bevorzugt ist die Verwendung als Klarlack oder Decklacküberzug.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung in der Automobilreparatlackierung. Die so erhaltenen Überzüge weisen ein gutes Glanzverhalten auf. Es entstehen vergilbungsfreie, lichtstabile sowie kratzbeständige Überzüge mit hohem Glanz. Ebenso weisen die erfindungsgemäßen Überzüge eine hohe Chemikalienbeständigkeit, z. B. Benzinfestigkeit oder Säurefestigkeit auf.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich Teile (T) und %-Angaben auf das Gewicht.

Beispiel 1

20 a) Herstellung eines OH-Gruppen enthaltenden Acrylatharzes, wie aus DE-A-38 29 578, Beispiel A, bekannt:

In einem 4-l-Reaktionskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter werden 900 T Essigsäurebutylester vorgelegt und ständig mit trockenem Inertgas geschützt. Nach Aufheizen auf 110°C wird eine Mischung aus

25 344 g Hydroxyethylmethacrylat

323 g Methylmethacrylat

323 g Styrol

300 g n-Butylacrylat

30 150 g Acrylsäure und

50 g Azo-bis-isobutyronitril

innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig zudosiert, wobei die Reaktionstemperatur auf 110°C gehalten wird. Eine halbe Stunde nach Zulaufende wird eine Lösung von 10 T tert. Butylperoctoat in 100 T Essigsäurebutylester zugegeben und anschließend 6 Stunden bei 110°C gehalten. Anschließend werden bei einem Vakuum von 400 mbar 118 T Restmonomere und Butylacetat abdestilliert und die gleiche Menge frisches Butylacetat zugegeben.

40 Festkörper (30 min 150°C): 64,8%

Säurezahl (bezogen auf FK): 70

Hydroxylzahl (bezogen auf FK): 90

Viskosität (bei FK): 22,1 Pas

mittlere Molmasse (M_n): 6900

(M_w): 19000

45 (gemessen in THF gegen Polystyrolstandard im GPC)

FK = Festkörper.

b) Herstellung einer Dispersion

50 In einem 2-l-Reaktionskolben werden 1120 T vollentsalztes Wasser und 45,8 T Ammoniak (25%) gemischt und auf 90°C erwärmt. Innerhalb von 30 min wird die vorstehend erhaltene 90°C warme Acrylatharzlösung eingerührt und danach 585 g flüchtige Substanzen abdestilliert, wobei nach und nach ein höheres Vakuum angelegt wird. Es werden noch ca. 210 T entsalztes Wasser zugesetzt.

55 Festkörper (30 min 150°C): 26,4%

pH-Wert: 6,9–7,0.

Beispiel 2

60 a) Herstellung eines OH-Gruppen enthaltenden Acrylatharzes, wie aus DE-A-38 29 587 Beispiel C, bekannt:

Es wird wie im Beispiel 1a verfahren, mit folgenden Mengen:

65 900 T Butylacetat

574 T Hydroxyethylmethacrylat

208 T Methylmethacrylat

208 T Styrol

300 T n-Butylacrylat
 150 T Acrylsäure und
 50 T Azo-bis-isobutyronitril
 10 T tert. Butylperoctoat
 100 T Butylacetat.

5

Es werden 199 T abdestilliert und durch Butylacetat ersetzt.
 Festkörper: 64,8%
 Säurezahl: 69
 Hydroxylzahl: 148
 Viskosität: 52,3 Pas
 Molmasse (M_n): 7200
 (M_w): 25500.

10

b) Herstellung einer Dispersion wie in Beispiel 1b beschrieben, mit folgenden Mengen:

15

1120 T vollentsalztes Wasser
 45,8 T Ammoniak (25%)
 800 T Acrylatharzlösung.

20

Es werden 330 T Butylacetat abdestilliert.

Festkörper: 28,7%
 pH-Wert: 6,8.

25

Beispiel 3

a) Herstellung eines OH-Gruppen enthaltenden Acrylharzes, wie in DE-A-38 29 587, Beispiel F, beschrieben.

Es wird wie im Beispiel 1 verfahren, mit folgenden Mengen:

30

900 T Butylacetat
 459 T Hydroxymethylmethacrylat
 450 T Butylacrylat
 381 T Methylmethacrylat
 150 T Acrylsäure und
 50 T Azo-bis-isobutyronitril
 10 T tert. Butylperoctoat
 100 T Butylacetat.

35

Es werden 204 T abdestilliert und durch Butylacetat ersetzt.

40

Festkörper: 59,5%
 Säurezahl: 75
 Hydroxylzahl: 131
 Viskosität: 14,5 Pas
 Molmasse (M_n): 6800
 (M_w): 25000.

45

b) Herstellung einer Dispersion, wie in Beispiel 1b beschrieben, mit folgenden Mengen:

50

1120 T vollentsalztes Wasser
 45,8 T Ammoniak (25%)
 800 T Acrylatharzlösung.

Es werden 343 T Butylacetat abdestilliert und 81 g vollentsalztes Wasser zugesetzt.

55

Festkörper: 27,9%
 pH-Wert: 6,7.

60

Beispiel 4

a) Herstellung eines OH-Gruppen enthaltenden Acrylharzes, wie in DE-A-38 29 587, Beispiel G, beschrieben:

Es wird wie in Beispiel 1a verfahren, mit folgenden Mengen:

65

900 T Butylacetat
 459 T Hydroxyethylmethacrylat

- 231 T Methylmethacrylat
 600 T n-Butylacrylat
 150 T Acrylsäure und
 50 T Azo-bis-isobutyronitril
 5 10 T tert. Butylperoctoat
 100 T Butylacetat.

Es werden 198 T abdestilliert und durch Butylacetat ersetzt.

- 10 Festkörper: 60,3%
 Säurezahl: 69
 Hydroxylzahl: 123
 Viskosität: 13,6 Pas
 Molmasse (M_n): 7000
 15 (M_w): 28000.

b) Herstellung einer Dispersion, wie in Beispiel 1b beschrieben, mit folgenden Mengen:

- 1120 T vollentsalztes Wasser
 20 45,8 T Ammoniak (25%)
 800 T Acrylatharzlösung.

Es werden 346 T Butylacetat abdestilliert und 237 g vollentsalztes Wasser zugegeben.

- 25 Festkörper: 26,2%
 pH-Wert: 6,8.

Beispiel 5 (Komponente A)

- 30 Polyurethan-Dispersion

- 518 T eines Polyesters aus Hexandiol, Neopentylglykol, Adipinsäure und Isophthalsäure mit einer Hydroxylzahl von 130 und einer Säurezahl unter 3 und 54 T Dimethylolpropionsäure werden 1 Stunde bei 110°C im Vakuum getrocknet. Danach wird auf 80°C gekühlt und 178 T Isophorondiisocyanat so zugegeben, daß die Reaktionstemperatur 85°C nicht überschreitet. Die Reaktionsmischung wird solange bei dieser Temperatur gehalten, bis keine freien NCO-Gruppen mehr nachgewiesen werden können. Um das erhaltene Polyurethan in Wasser zu dispergieren, werden zunächst 20,2 T Triethylamin zugesetzt, gut untergerührt und anschließend mit 1221 T vollentsalztem Wasser eine stabile Dispersion mit einem Festkörper von 40 Gew.-% hergestellt.

- 40 Hydroxylzahl: 32
 Säurezahl: 30.

Beispiel 6 (Komponente A)

- 45 Polyurethan-Dispersion

- Ein Gemisch aus 132,8 T eines Polyesterdiols, hergestellt aus Phthalsäureanhydrid und Hexandiol (OH-Zahl 56), 5,0 T eines einwertigen Polyetheralkohols mit einer OH-Zahl von 26,2, hergestellt aus n-Butanol, Ethylenoxid und Propylenoxid (Molverhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid 83 : 17), 13,4 T Neopentylglykol, 20,6 T Dimethylolpropionsäure und 90 T N-Methylpyrrolidon, wurde bei 70°C gerührt. Zu diesem Gemisch wurden 50 127,6 T 4,4-Dicyclohexylmethan-diisocyanat zugesetzt und das resultierende Gemisch 1 Stunde bei 110°C gerührt, bis der theoretische Isocyanatgehalt von 3,0 erreicht war. Das Reaktionsgemisch wurde auf 70°C gekühlt und es wurden 15,6 T Triethylamin zugesetzt. Nach 15 min. Rühren bei 70°C wurden 17,0 T Ethanolamin und 50 T N-Methylpyrrolidon zugesetzt. Nach exothermer Reaktion bis 92°C wurde das Gemisch auf 70°C gekühlt und gehalten, bis sich durch IR-Spektrum kein freies NCO mehr nachweisen ließ. 5,0 T des vorstehenden einwertigen Polyetheralkohols in 50 T N-Methylpyrrolidon wurden zugesetzt und das Reaktionsgemisch 30 min. gerührt. 391,3 T destilliertes Wasser wurden bei 50°C zu dem Gemisch gegeben und die resultierende Dispersion 1 Stunde gerührt;
 pH = 9,3.

- 60 Festkörper = 35 Gew.-%
 Funktionalität = 2
 Urethan/Harnstoff-Gehalt = 13,0 Gew.-% (berechnet als NH—CO, Molekulargewicht 43).

- 65 Beispiel 7 (Komponente B)

14 T des Reaktionsproduktes aus Trimethylolpropan und Tetramethylxylendiisocyanat (1 : 3) (70%ig in Methoxypropylacetat) werden mit 54,4 T Hexandiisocyanat vermischt. Kurz vor dem Einsatz als Komponente B

werden 31,6 T Butylglykol zugemischt. Die Komponente hat eine Viskosität von 5 mPas (Festkörper 64,2 Gew.-%).

Beispiel 8 (2K-Grundierung)

Zu 57,6 T einer wäßrigen Acrylat-Dispersion nach Beispiel 1 werden 5,8 T vollentsalztes Wasser, 10,4 T Titandioxid, 8,6 T Eisenoxid, 5,8 T Calciumcarbonat sowie 11,6 T Kaolin gegeben. Dazu werden 0,35 T Dimethylethanolamin gemischt und die Viskosität mit wenig Wasser eingestellt. Es wird auf einer Perlmühle auf die notwendige Kornfeinheit vermahlen. Der Festkörper der erhaltenen Grundierung beträgt 51,7%.

Zu 100 T der so erhaltenen Komponente A werden 11,4 T der Komponente B nach Beispiel 7 gegeben. Die Mischung weist eine Topfzeit von 4 Stunden auf, der Festkörper beträgt 53%. Das Grundierungsmittel wird auf handelsübliche mit Kathaphoresegrundierung vorbeschichtete Stahlsubstrate aufgespritzt und 18 Stunden bei 20°C getrocknet. Die Schichtdicke der erhaltenen Grundierung beträgt ca. 50 µm. Auf dieses Substrat wird dann ein handelsüblicher nicht-wäßriger isocyanatvernetzender Füller und auf diesem ein handelsüblicher nicht-wäßriger Decklack aufgetragen und vernetzt.

Beispiel 9 (2K-Füller)

Zu 64,3 T einer wäßrigen Acrylat-Dispersion nach Beispiel 2 werden 9,8 T vollentsalztes Wasser, 9,8 T Titandioxid, 0,6 T Eisenoxid, 14,9 T Bariumsulfat gegeben. Dazu werden 0,6 T Dimethylethanolamin gemischt und die Viskosität mit wenig Wasser eingestellt. Es wird auf einer Perlmühle auf die notwendige Kornfeinheit vermahlen. Der Festkörper des erhaltenen Füllers beträgt 43,5%.

Zu 100 T der so erhaltenen Komponente A werden 22,5 T der Komponente B nach Beispiel 7 gegeben. Die Mischung weist eine Topfzeit von 8 Stunden auf, der Festkörper beträgt 58,3%. Das Füllerüberzugsmittel wird auf mit einer wäßrigen Grundierung nach Beispiel 8 vorbeschichtete Stahlsubstrate aufgespritzt und 18 Stunden bei 20°C getrocknet. Die Schichtdicke des Füllers beträgt ca. 50 µm. Auf dieses Substrat wird dann ein nach Beispiel 11 hergestellter isocyanat-vernetzender Decklack aufgetragen und vernetzt.

Beispiel 10 (2K-met.Basislack)

Zu 58,0 T einer wäßrigen Acrylat-Dispersion nach Beispiel 3 werden 4,7 T vollentsalztes Wasser, 1,2 T mikronisiertes Titandioxid, 4,7 T Aluminium-Pigmente als 40%ige Paste sowie 2,3 T Verdicker (50%) gegeben. Mit 29,1 T Wasser wird unter einem Rührwerk ca. 30 min. homogenisiert.

Zu 100 T der so erhaltenen Komponente A werden 17,6 T der Komponente B gegeben und gründlich homogenisiert. Die Mischung weist eine Topfzeit von 8 Stunden auf, der Festkörper ist ca. 32%. Das Basislacküberzugsmittel wird auf handelsüblichen mit Kathaphoresegrundierung und Füller vorbeschichteten Stahlsubstraten aufgespritzt, 20 min bei 20°C vorgetrocknet und dann mit einem handelsüblichen nicht-wäßrigen 2K-Klarlack überschichtet. Die Schichtdicke des erhaltenen Basecoats beträgt ca. 25 µm.

Beispiel 11 (2K-uni Decklack)

Zu 82% einer wäßrigen Acrylat-Dispersion nach Beispiel 1 werden 1,6 T Ruß, 2,5 T Titandioxid sowie 1,6 T eines handelsüblichen Verdickers (Festkörper 50%) gegeben. Danach wird diese Mischung mit 12,3 T vollentsalztem Wasser auf ca. 26,5% Festkörper verdünnt. Auf einer Perlmühle wird die Mischung (60—90 min) auf die notwendige Kornfeinheit vermahlen.

100 Teile dieser so hergestellten Komponente A werden mit 16,2 T der Komponente B nach Beispiel 7 vermischt. Das Überzugsmittel hat eine Topfzeit von 8 Stunden, der Festkörper ist 37%. Das Decklacküberzugsmittel wird auf handelsübliche mit Kathaphoresegrundierung und Füller vorbeschichtete Stahlsubstrate aufgespritzt und 60 min bei 60°C getrocknet. Die Schichtdicke des Decklackes beträgt ca. 45 µm.

Beispiel 12 (2K-Klarlack)

Zu 78,2 T einer wäßrigen Acrylat-Dispersion nach Beispiel 3 werden 20,6 T vollentsalztes Wasser, 0,8 T eines handelsüblichen Lichtschutzmittels sowie 0,4 T eines Verlaufsmittels zugemischt und bei 40°C in einem schnelllaufenden Rührwerk 20 min vermischt.

Zu 100 Teilen der so erhaltenen Komponente A werden 16,2 T der Komponente B nach Beispiel 7 gegeben und gründlich homogenisiert. Die Mischung weist eine Topfzeit von 8 Stunden auf, der Festkörper beträgt 27,5%. Das Überzugsmittel wird auf mit erfindungsgemäßer Grundierung, Füller und Metallic-basecoat vorbeschichtete Polypropylensubstrate aufgespritzt und 60 min bei 60°C getrocknet. Die Schichtdicke des Klarlackes beträgt ca. 40 µm.

Die beschichteten Substrate nach Beispiel 6 bis 10 weisen einen hohen Glanz auf. Nach Feuchtraumbelastung nach DIN 50 017 tritt keine Enthaftung (Blasenbildung) des erfindungsgemäßen Überzugsmittels zu den benachbarten Schichten auf.

Vergleichsversuch A (2K-Klarlack)

Zu 78,2 T einer wäßrigen Dispersion nach Beispiel 3 werden 20,6 T vollentsalztes Wasser, 0,8 T eines handelsüblichen Lichtschutzmittels sowie 0,4% eines Verlaufsmittels zugemischt und bei 40°C 20 min vermischt

(Komponente A).

Als Komponente B werden 67 T Hexamethylendiisocyanat mit 33 T Butylglykol gemischt und auf 5 mPas verdünnt.

- 5 Zu 100 T der Komponente A werden 21,4 T der Komponente B gegeben und gründlich homogenisiert. Die Mischung weist eine Topfzeit von maximal 30 min auf, der Festkörper beträgt 29,8%. Das Überzugsmittel wird auf handelsüblicher Grundierung, Füller und Metallic-basecoat vorbeschichteten Polypropylensubstrate aufgespritzt und 60 min bei 60°C getrocknet. Die Schichtdicke des Klarlackes beträgt ca. 40 µm.

Beispiel 13 (2K-Klarlack)

10 Zu 78,2 T einer wäßrigen Dispersion nach Beispiel 3 werden 20,6 T vollentsalztes Wasser, 0,8 T eines handelsüblichen Lichtschutzmittels sowie 0,4 T eines Verlaufsmittels zugemischt und bei 40°C 20 min vermischt (Komponente A).

- 15 Als Komponente B werden 75 T eines Reaktionsproduktes aus Trimethylolpropan und Tetramethylxylylendiiisocyanat (1 : 3) (70%ig in Methoxypropylacetat) mit 25 T Butylglykol gemischt und auf 5 mPas verdünnt.

Zu 100 Teilen der Komponente A werden 32,5 Teile der Komponente B gegeben und gründlich homogenisiert. Die Mischung weist eine Topfzeit von > 10 Stunden auf, der Festkörper beträgt 29,2%. Das Überzugsmittel wird auf handelsüblichen mit Grundierung, Füller und Metallic-basecoat vorbeschichteten Polypropylensubstraten aufgespritzt und 60 min bei 60°C getrocknet. Die Schichtdicke des Klarlackes beträgt ca. 40 µm.

20 Die Beispiele 12 und 13 zeigen im Vergleich mit dem Vergleichsversuch A eine längere Topfzeit. Beispiel 12 ergibt einen besonders kratzfesten und elastischen Lackfilm mit hohem Glanz.

Patentansprüche

1. Wasserverdünnbares Überzugsmittel, enthaltend

A) 95 bis 40 Gew.-% mindestens eines OH-Gruppen enthaltenden Bindemittels als wäßrige Dispersion eines oder mehrerer Polymerisatharze auf der Basis olefinisch ungesättigter Verbindungen und/oder eines oder mehrerer Polyurethanharze,

B) 60-5 Gew.-% eines oder mehrerer bei Raumtemperatur, gegebenenfalls unter Zusatz eines oder mehrerer organischer Lösemittel, flüssiger Diisocyanate mit mehr als einer freien Isocyanatgruppe, mit der allgemeinen Formel V



40 worin die Reste R₁ und R₂ jeweils gleich oder verschieden sein können, und

R₁ = -H oder -C_nH_{2n+1}

R₂ = -C_nH_{2n+1}

45 wobei n = eine ganze Zahl von 1 bis 6 und

A = eine einfache Bindung, ein aromatischer oder alicyclischer Rest, oder ein linearer oder verzweigter aliphatischer Rest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

die im Gemisch mit einem oder mehreren davon verschiedenen Polyisocyanaten mit mehr als einer freien Isocyanatgruppe, die bei Raumtemperatur, gegebenenfalls durch Zusatz einer oder mehrerer organischer Lösemittel flüssig sind, vorliegen können, wobei sich die Gew.-% von A) und B) jeweils auf den Festkörpergehalt beziehen und auf 100 Gew.-% addieren, sowie

C) gegebenenfalls übliche Lösemittel, Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Additive und Hilfsstoffe.

55 2. Wasserverdünnbares Überzugsmittel nach Anspruch 1, worin die Polymerisatharze und Urethanharze der Komponente A jeweils eine OH-Zahl von 20-300, eine Säurezahl von 10-150 und ein Zahlenmittel der Molmasse (Mn) von 500-200 000 aufweist.

3. Wasserverdünnbares Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, worin die Polyisocyanate der Komponente B einen Viskosität von 0,5 bis 2000 mPas aufweisen.

60 4. Wasserverdünnbares Überzugsmittel nach Anspruch 3, worin die Polyisocyanate der Komponente B in einem oder mehreren wasserverdünnbaren organischen Lösemitteln mit einem Festkörpergehalt von über 40 Gew.-% vorliegen.

5. Wasserverdünnbares Überzugsmittel nach Anspruch 3 oder 4, worin als Lösemittel Alkoxyalkanole, Ketoalkohole und/oder sterisch behinderte Alkohole oder Glykole verwendet werden.

6. Wasserverdünnbares Überzugsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das einen oder mehrere Emulgatoren enthält.

65 7. Wasserverdünnbares Überzugsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin in der Komponente B 1-60 Gew.-% eines oder mehrerer Diisocyanate der allgemeinen Formel V, bezogen auf das Gesamtgewicht der vorhandenen Di- und Polyisocyanate, vorhanden sind.

8. Verfahren zur Herstellung eines wäßrigen Überzugsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man unmittelbar vor der Anwendung

A) 95—40 Gew.-% mindestens eines OH-Gruppen enthaltenden Bindemittels als wäßrige Dispersion eines oder mehrerer Polymerisatharze auf der Basis olefinisch ungesättigter Verbindungen und/oder eines oder mehrerer Polyurethanharze, mit

B) 60—5 Gew.-% eines oder mehrerer bei Raumtemperatur, gegebenenfalls unter Zusatz eines oder mehrerer organischer Lösemittel, flüssiger Diisocyanate mit mehr als einer freien Isocyanatgruppe, entsprechend der allgemeinen Formel V nach Anspruch 1, die im Gemisch mit einem oder mehreren davon verschiedenen Polyisocyanaten mit mehr als einer freien, an aliphatischen Kohlenstoff gebundenen Isocyanatgruppe, die bei Raumtemperatur gegebenenfalls durch Zusatz eines oder mehrerer organischer Lösemittel flüssig sind, vorliegen können, vermischt, wobei sich die Gew.-% von A und B jeweils auf den Harzfestkörpergehalt beziehen und auf 100 Gew.-% addieren, und wobei man der Komponente A und/oder B vor dem Vermischen oder dem Gemisch aus A und B gegebenenfalls

C) übliche Lösemittel, Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Additive und Hilfsstoffe zusetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polyisocyanate der Komponente B mit einem oder mehreren wasserverdünnbaren Lösemitteln verdünnt.

10. Verwendung der wäßrigen Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 bei der Herstellung von Mehrschichtlackierungen.

11. Verwendung der wäßrigen Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 bei der Lackierung von Kraftfahrzeugen und Kraftfahrzeugteilen.

- Leerseite -